

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |  |   |
|---|--|---|
| (5.) 国際特許分類 5<br>C07C 229/08, 229/12, 229/16<br>C07C 227/02, B01J 23/72<br>B01J 25/00, 27/053, 27/122<br>B01J 27/232, 27/25, 31/04  | A1   | (11) 国際公開番号<br>WO 92/06949<br>(43) 国際公開日<br>1992年4月30日 (30.04.1992) |
| (21) 国際出願番号<br>POT/JP91/01440<br>(22) 国際出願日<br>1991年10月21日 (21. 10. 91)<br>(30) 優先権データ<br>特願平2/286670 1990年10月23日 (23. 10. 90) JP<br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>株式会社 日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]<br>〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)<br>(72) 発明者: 金 よび<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>池野好明 (URANO, Yoshiaki) [JP/JP]<br>〒210 神奈川県川崎市川崎区慶町3-16-2 Kanagawa, (JP)<br>角野申男 (KADONO, Yukio) [JP/JP]<br>〒247 神奈川県横浜市長区公田町774-5, 6-5<br>Kanagawa, (JP)<br>佐藤隆情 (GOTO, Takakiyo) [JP/JP]<br>〒245 神奈川県横浜市長区上飯田町985-6 Kanagawa, (JP)<br>(74) 代理人<br>弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.)<br>〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館<br>小田島特許事務所 Tokyo, (JP) | (81) 指定国<br>AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許),<br>DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許),<br>GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, NL (欧州特許),<br>SE (欧州特許), US.<br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |   |

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING SALT OF AMINO CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称 アミノカルボン酸塩の製造方法

## (57) Abstract

A novel process for producing salts of amino carboxylic acids, which are useful as the starting material of agricultural chemicals and medicines, chelating agents, food additives and so forth. The process comprises oxidatively dehydrogenating amino alcohol in the presence of an alkali metal hydroxide and/or an alkaline earth metal hydroxide, a copper-base catalyst and water, wherein metallic aluminum and/or an aluminum compound such as sodium aluminate or aluminum hydroxide is added to the reaction system.

(57) 要約

農業や医薬品の原料、キレート剤、食品添加物等として有用なアミノカルボン酸塩の新規な製造方法が提供される。この方法は、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物、銅含有触媒及び水の共存下での酸化脱水素反応によつてアミノアルコールからアミノカルボン酸塩を製造する際に、アルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物（例えばアルミン酸ナトリウム、水酸化アルミニウムなど）を反応系に添加して反応を遂行することによつて特徴づけられる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパブリック第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |           |    |             |                 |        |
|----|-----------|----|-------------|-----------------|--------|
| AT | オーストリア    | ES | スペイン        | ML              | マリ     |
| AU | オーストラリア   | FI | フィンランド      | MN              | モンゴル   |
| BB | バルバドス     | FR | フランス        | MR              | モーリタニア |
| BE | ベルギー      | GA | ガボン         | MW              | マラウイ   |
| BF | ブルキナ・ファソ  | GI | ギニア         | NL              | オランダ   |
| BG | ブルガリア     | GB | イギリス        | NO              | ノルウェー  |
| BJ | ベナン       | GR | ギリシャ        | PL              | ポーランド  |
| BR | ブラジル      | HU | ハンガリー       | RO              | ルーマニア  |
| CA | カナダ       | IT | イタリア        | SD              | スーダン   |
| CF | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本          | SE              | スウェーデン |
| CG | コンゴ       | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SN              | セネガル   |
| CH | スイス       | KR | 大韓民国        | SU <sup>+</sup> | ソビエト連邦 |
| CI | コート・ジボアール | LI | リヒテンシュタイン   | TD              | チャード   |
| CM | カメルーン     | LK | スリランカ       | TG              | トーゴ    |
| CS | チェコスロバキア  | LU | ルクセンブルグ     | US              | 米国     |
| DE | ドイツ       | MC | モナコ         |                 |        |
| DK | デンマーク     | MG | マダガスカル      |                 |        |

<sup>+</sup> SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

## 明 細 書

## アミノカルボン酸塩の製造方法

## 技術分野

本発明は、農業や医薬品の原料、キレート剤、食品添加物等として有用なアミノカルボン酸塩の新規な製造方法に関する。

## 背景技術

アミノカルボン酸塩の工業的製造方法として、今日、青酸とホルムアルデヒドを原料としてグリシン塩、イミノジ酢酸塩あるいはニトリロトリ酢酸塩などを得るストレッチャー法が一般的に用いられている。しかしながら、青酸は猛毒ガスであるために製造設備、取扱、立地面などで大きな制約を受け、しかも青酸は、その大半がアクリロニトリル製造時の副生物として得られるものであるため、原料の安定確保の面でも大きな問題があつた。

アミノアルコールを苛性アルカリ中で酸化脱水素してアミノカルボン酸塩を製造する方法も知られている（米国特許第2384816号、米国特許第2384817号、米国特許第3535373号、米国特許第3842081号、米国特許第3739021号等）。米国特許第2384816号にはアミノアルコールとアルカリ金属水酸化物を無触媒下で反応させる方法が開示されているが、この方法は反応時間が長く、しかもアミノカルボン酸塩の収率が低い。米国特許第2384817号にはモノエタノールアミンと水酸化カリウムを銅触媒下、無水で反応させてグリシンのカリウム塩を得る方法が開示されているが、この方法は本発明者らの知見によれば、グリシン塩の収率がよくない。米国特許第3578709号にはトリエタノールアミンと水酸化アルカリを酸化亜鉛

触媒の存在下に反応させてニトリロトリ酢酸塩を得る方法が開示されているが、この方法はニトリロトリ酢酸塩の収率において満足できるものではない。米国特許第3842081号にはジエタノールアミンと水酸化カリウムを酸化カドミウムの存在下に反応させることによつてイミノジ酢酸のカリウム塩が比較的高収率で得られることが開示されている。

5 米国特許第3535373号、米国特許第3578709号、及び米国特許第3739021号にはトリエタノールアミンと水酸化アルカリを酸化カドミウムの存在下に反応させることによつてニトリロトリ酢酸塩が比較的高収率で得られることが開示されている。しかしながら、これ

10 らの酸化カドミウムを触媒とする方法は、有毒なカドミウム化合物が反応生成物中に混入する危険性があるため、用途によつては全く使用できなかつたり廃棄物の問題もあつて、ストレッカー法と競合しうる技術にはなり得なかつた。

また、アミノアルコールを水酸化アルカリ、水及び銅含有触媒の共存

15 下に、または銅及びジルコニウム含有触媒の共存下に、反応させてアミノカルボン酸塩を得る方法も知られている（米国特許第4782183号）。しかしながら、これらの方法では、アミノカルボン酸塩の選択率は95%と高いものの、触媒を繰り返し使用すると選択率が低下し副生物が増加する傾向がある。主な副生物は、モノエタノールアミンを原料

20 としてグリシン塩を製造する場合においては蓚酸塩であり、ジエタノールアミンを原料としてイミノジ酢酸塩を製造する場合においてはグリシン塩であり、トリエタノールアミンを原料としてニトリロトリ酢酸塩を製造する場合においてはイミノジ酢酸塩、グリシン塩などである。従つて、アミノカルボン酸塩を選択率よく得るためには、触媒を短期間で交

換するか、複雑な精製工程にかけて再生する必要がある。

本発明の目的は、毒性面の問題がなく、副生物が少なく、収率及び選択率が高く、かつ触媒の繰り返し使用が可能で、従つて経済的に有利にアミノカルボン酸塩を製造することが可能な新規な方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記の問題点に鑑みて、アミノアルコールを銅含有触媒を用いて酸化脱水素してアミノカルボン酸塩を得る方法について種々検討した結果、酸化脱水素反応系にアルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物を添加すると、副生物の生成が抑制される効果があることを見いだし、更に鋭意検討した結果、本発明を完成した。斯くして本発明によれば、一般式(1)



- 15 (式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々独立して水素原子、ヒドロキシエチル基、炭素数1～18のアルキル基、または炭素数2～3のアミノアルキル基を示す)

で示されるアミノアルコールから、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物、銅含有触媒及び水の共存下での酸化脱水素反応によつてアミノカルボン酸塩を製造する方法において、アルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物を反応系に添加して反応を遂行することを特徴とする方法が提供される。

本発明の方法により、一般式(1)で示されるアミノアルコールの $\text{CH}_2\text{OH}$ 基が $\text{COOH}$ 基に酸化脱水素される。一般式(1)の $\text{R}^1$ や

R<sup>2</sup>がヒドロキシエチル基の場合、これらのCH<sub>2</sub>OH基もCOOH基に酸化脱水素されるが、こうした複数のCOOH基を有するアミノカルボン酸の塩を得ることも本発明に含まれる。

- 一般式(1)で示されるアミノアルコールとしては、例えば、モノエ
- 5    タノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メ  
     チルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-イソプロピ  
     ルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-ノニルエタノ  
     ールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-(3-  
     アミノプロピル)エタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミ  
10    ン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールア  
     ミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、  
     N-イソプロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、  
     N-エチル、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチル、  
     N-(3-アミノプロピル)エタノールアミン等がある。
- 15    これらのアミノアルコールを原料として対応するアミノカルボン酸塩  
     が製造できる。アミノカルボン酸の具体例としては、グリシン、イミノ  
     ジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、N-メチルグリシン、N-エチルグリシン、  
     N-イソプロピルグリシン、N-ブチルグリシン、N-ノニルグリシン、  
     N-(2-アミノエチル)グリシン、N-(3-アミノプロピル)グリ  
20    シン、N,N-ジメチルグリシン、N,N-ジエチルグリシン、N,N-  
     ジブチルグリシン、N-メチルイミノジ酢酸、N-エチルイミノジ酢酸、  
     N-イソプロピルイミノジ酢酸、N-ブチルイミノジ酢酸、N-エチル、  
     N-(2-アミノエチル)グリシン、N-メチル、N-(3-アミノプロ  
     ピル)グリシン等が挙げられる。本発明の方法では、これらのアミノ

カルボン酸はアルカリ金属の塩及び／又はアルカリ土類金属の塩として製造される。

本発明に用いられる触媒は銅を必須成分として含有するものである。

銅源としては、金属銅；銅の酸化物；銅の水酸化物；銅の無機塩たとえば銅の硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物など；銅の有機塩たとえば銅の蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩など、が使用できる。触媒の形態は特に限定されない。例えば金属銅表面を酸化したのち水素により還元してえられた触媒、ラネー銅をアルカリ水溶液で展開し得られた触媒、蟻酸銅、炭酸銅等を熱分解及び／または還元してえられた活性化銅を、そのまま、または耐アルカリ性担体に担持して、使用することができる。耐アルカリ性担体に担持して使用すると、反応後に反応混合物から触媒を容易に分離できるのでそれを回収して再使用しやすい利点がある。特に、触媒の活性及び寿命の点から特に好ましい触媒は展開ラネー銅及び、共沈法または含浸法にて銅を酸化ジルコニウムまたはシリコンカーバイドに担持させたものである。触媒の使用量は、アミノアルコールに対して1～70重量%、好ましくは10～40重量%である。

本発明で使用するアルカリ金属の水酸化物あるいはアルカリ土類金属の水酸化物としては、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好適である。これらはフレーク、粉末、ペレット、水溶液等の形態で用いることができるが、取扱いの点からは水溶液が好ましい。アルカリ金属の水酸化物あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の使用量は反応に使用するアミノアルコールの水酸基に対して当量以上、好ましくは1.0～2.0当量の範囲である。

本発明で使用するアルミニウム化合物としては、例えば水酸化アルミニウム；アルミン酸ナトリウムまたはアルミン酸カリウム等の如きアルミン酸塩；塩化アルミニウム等の如きハロゲン化アルミニウム、等が挙げられる。特に取り扱い面及び経済性の面からアルミン酸ナトリウム又は水酸化アルミニウムが好適に使用される。アルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物の添加量はアミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.001重量%以上であれば副生物抑制に効果があり、好ましくは0.002～0.5重量%の範囲である。0.5重量%を超える量の使用は、アミノカルボン酸塩の収率などに悪影響を及ぼすことはないけれども、経済的に不利である。

なお、本発明の方法では、反応が終了したのちに触媒を反応系から分離回収して次の反応に再使用することができる。その際、さきの反応でロスされた量を補なうために、又は活性低下した分を補うために未使用の触媒の所要量を反応系に添加してもよい。この未使用の触媒がアルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物を含有するものである場合には、そのアルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物は、本発明に従つて反応系に添加されるアルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物とみなされる。

本発明の方法は水の存在下で遂行される。水の使用は、アミノアルコールとアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物を均一系で反応できるメリットがあり、アミノカルボン酸塩を高収率で得るためには不可欠である。反応に用いられる水の量はアミノアルコールに対して10重量%以上、好ましくは50～500重量%の範囲である。

反応温度は、アミノアルコール及び生成したアミノカルボン酸の炭素



一窒素結合の熱分解及び水素化分解を防ぐため、通常220℃以下、好ましくは120～210℃、特に好ましくは140～200℃の範囲である。

反応圧力は、できるだけ低い方が反応速度の面から好ましい。通常、  
5 反応を液相で進めるための最低圧力以上、好ましくは5～50 kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲の圧力が使用される。

反応の形式はバッチ、セミバッチ及び連続反応いずれの方法も用いることができる。

反応を終了した反応混合物から触媒を濾別することにより、濾液として、  
10 て、目的とするアミノカルボン酸塩の水溶液が得られる。これを必要により適宜精製して高品質のアミノカルボン酸塩を製品として得ることができる。一方、濾別された触媒は回収してそのまま次の反応に再使用することができる。もちろん、回収した触媒を必要に応じて適宜再生処理を行つて使用してもよい。

#### 15 発明の効果

本発明によれば、アミノアルコールを、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物、銅含有触媒及び水の共存下にて酸化脱水素する際に、アルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物を  
20 反応系に添加する結果として、目的とするアミノカルボン酸塩を高収率及び高選択率で製造できる。

本発明の方法は、アルミニウム金属やアルミニウム化合物を反応系に添加しない従来の方法に比べて、触媒を回収して繰り返し使用する場合に特に顕著に副生物が抑制できて効果的である。斯くして本発明の方法によれば、ほとんどの場合に、回収された触媒を再生処理することなし

に循環再使用できて触媒のコストが著しく低減され、目的とするアミノカルボン酸塩の精製が容易となり、廃棄物の量が少なくなり、高品質の製品を安価に供給することができる。

- 5   なお、アルミニウム金属やアルミニウム化合物を反応系に添加しない  
従来の方法による反応混合物から回収された銅含有触媒を用いて、本発明の方法を行うこともでき、この場合も副生物が抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

- 10   ここでアミノアルコールの転化率及びアミノカルボン酸の選択率は次の式から導き出される。

アミノアルコールの転化率 (%) =

$$\frac{\text{反応したアミノアルコールのモル数}}{\text{反応に供したアミノアルコールのモル数}} \times 100$$

- 15   アミノカルボン酸の選択率 (%) =

$$\frac{\text{生成したアミノカルボン酸のモル数}}{\text{反応したアミノアルコールのモル数}} \times 100$$

#### 実施例 1

- ジエタノールアミン 80 g、水酸化ナトリウム 64 g、水 170 g、  
20   展開ラネー銅 8 g、及びアルミン酸ナトリウム 0.13 g (アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.054 重量%に相当する) を 500 ml のオートクレーブに仕込み、水素ガスで 3 回内部置換したのち、温度 170 °C、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup>G で、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間 (170 °C に昇温し

たのち反応が終了するまでの時間（以下においても同じ）は5時間であつた。反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、ジェタノールアミンの転化率は98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は99.3%であり、副生したグリシンナトリウムの選択率は0.5%であつた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は13時間であり、その反応液の分析によると、ジェタノールアミンの転化率は98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は98.7%、グリシンナトリウムの選択率は1.0%であつた。

#### 比較例 1

アルミン酸ナトリウムを用いない以外は実施例1と同様に反応を行つた。

ジェタノールアミン80g、水酸化ナトリウム64g、水170g、及び展開ラネー銅8gを500mlのオートクレープに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、温度170℃、圧力10kg/cm<sup>2</sup>Gで、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は13時間であり、その反応液の分析によると、ジェタノールアミンの転化率は97.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は93.5%、グリシンナトリウムの選択率は5.8%であつた。

#### 実施例 2

ジェタノールアミン80g、水酸化ナトリウム64g、水170g、

展開ラネー銅 8 g、及び水酸化アルミニウム 0.12 g (アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.052 重量%に相当する) を 500 ml のオートクレーブに仕込み、水素ガスで 3 回内部置換したのち、温度 170 °C、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup>G で、水素の発生  
5 がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間は 5 時間であつた。反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、ジエタノールアミンの転化率は 98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は 98.8%、グリシンナトリウムの選択率は 0.8% であつた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を  
10 行つたところ、10 回目の繰り返し実験において要した反応時間は 13 時間であり、その反応液の分析によると、ジエタノールアミンの転化率は 98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は 98.2%、グリシンナトリウムの選択率は 1.0% であつた。

### 実施例 3

15 オキシ塩化ジルコニウム 24.8 g と硝酸銅 4.0 g を水 300 ml に溶解した溶液へ水酸化ナトリウムを添加し、固体不溶物を沈殿せしめ、この沈殿を水洗し乾燥後、空气中 500 °C で 3 時間加熱処理し、次いで水素気流中 230 °C で 6 時間還元処理して、銅及びジルコニウム含有触媒を調製した。

20 ジエタノールアミン 80 g、水酸化ナトリウム 64 g、水 170 g、及び先に調製した銅及びジルコニウム含有触媒 8 g、及びアルミン酸ナトリウム 0.13 g (アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.054 重量%に相当する) を 500 ml のオートクレーブに仕込み、水素ガスで 3 回内部置換したのち、温度 170 °C、圧力

10 kg/cm<sup>2</sup>Gで、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間は5時間であつた。反応終了後、反応液を取り出して分析したところ、ジエタノールアミンの転化率は99.0%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は99.5%、グリシンナトリウムの選択率は0.4%であつた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後10時間であり、その反応液の分析によると、ジエタノールアミンの転化率は98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は99.0%、グリシンナトリウムの選択率は0.8%であつた。

### 比較例2

アルミン酸ナトリウムを用いない以外は実施例3と同様に反応を行つた。

オキシ塩化ジルコニウム24.8gと硝酸銅4.0gを水300mlに溶解した溶液へ水酸化ナトリウムを添加し、固体不溶物を沈澱せしめ、この沈澱を水洗し乾燥後、空气中500℃で3時間加熱処理し、次いで水素気流中230℃で6時間還元処理して、銅及びジルコニウム含有触媒を調製した。この触媒8gを、ジエタノールアミン80g、水酸化ナトリウム64g及び水170gと共に、500mlのオートクレーブに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、温度170℃、圧力10 kg/cm<sup>2</sup>Gで、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は10時間であり、その反応液の分析によると、ジエタノールアミンの転化率

は 97.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は 95.0%、グリシンナトリウムの選択率は 4.5%であつた。

### 比較例 3

ジェットノールアミン 80 g、水酸化ナトリウム 64 g、水 170 g、  
5 及び展開ラネー銅 8 g を 500 ml のオートクレーブに仕込み、水素ガスで 3 回内部置換したのち、温度 170 °C、圧力 10 kg/cm<sup>2</sup>G で、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。触媒を繰り返し使用し、3 回目の繰り返し実験における反応液を分析したところ、ジェットノールアミンの転化率は 98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は 96.5%、  
10 グリシンナトリウムの選択率は 3.0%であつた。

### 実施例 4

比較例 3 における 3 回目の繰り返し実験の反応液から回収した展開ラネー銅を用いたこと、及び塩化アルミニウム 0.10 g (アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.025 重量%に相当する) を毎回添加したこと以外は比較例 3 と同様にして、さらに 10  
15 回触媒を繰り返し使用する実験を行つた。10 回目の繰り返し実験において要した反応時間は 13 時間であり、その反応液の分析によるとジェットノールアミンの転化率は 98.5%、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は 98.5%、グリシンナトリウムの選択率は 1.3%であつた。

### 実施例 5

ジェットノールアミン 80 g、水酸化ナトリウム 64 g、水 170 g、  
展開ラネー銅 16 g、及びアルミン酸ナトリウム 0.024 g (アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.010 重量%に相当する) を 500 ml のオートクレーブに仕込み、水素ガスで 3

回内部置換したのち、反応温度 $160^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ で、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間は $160^{\circ}\text{C}$ に昇温後5時間であつた。反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、ジエタノールアミンの転化率は $98.5\%$ 、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は $99.1\%$ であり、副生したグリシンナトリウムの選択率は $0.5\%$ であつた。

触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後13時間であつた。

10 10回目の反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、ジエタノールアミンの転化率は $99.0\%$ 、イミノジ酢酸ナトリウムの選択率は $98.4\%$ であり、副生したグリシンナトリウムの選択率は $1.4\%$ であつた。

#### 実施例6

15 モノエタノールアミン $84\text{ g}$ 、水酸化ナトリウム $61\text{ g}$ 、水 $132\text{ g}$ 、開ラネー銅 $17\text{ g}$ 、及びアルミン酸ナトリウム $0.035\text{ g}$ （アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、 $0.014$ 重量%に相当する）を $500\text{ ml}$ のオートクレープに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、反応温度 $160^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ で、  
20 水素の発生がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間は $160^{\circ}\text{C}$ に昇温後4時間であつた。反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、モノエタノールアミンの転化率は $99.8\%$ 、グリシンナトリウムの選択率は $99.4\%$ であり、副生した蓐酸ナトリウムの選択率は $0.6\%$ であつた。触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、

繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後5時間であつた。

反応終了後、反応液を取り出して分析したところ、モノエタノールアミンの転化率は99.5%、グリシンナトリウムの選択率は99.3%であり、副生した酢酸ナトリウムの選択率は0.7%であつた。

#### 比較例 4

アルミン酸ナトリウムを用いない以外は実施例5と同様に反応を行つた。

モノエタノールアミン84g、水酸化ナトリウム61g、水132g、展開ラネー銅17gを500mlのオートクレーブに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、反応温度160℃、反応圧力10kg/cm<sup>2</sup>Gで、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後5時間であつた。

反応終了後、反応液を取り出して分析したところ、モノエタノールアミンの転化率は98.3%、グリシンナトリウムの選択率は96.0%であり、副生した酢酸ナトリウムの選択率は3.5%であつた。

#### 実施例 7

トリエタノールアミン58g、水酸化ナトリウム51g、水170g、展開ラネー銅17g、及びアルミン酸ナトリウム0.035g（アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、0.020重量%に相当する）を500mlのオートクレーブに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、反応温度190℃、反応圧力10kg/cm<sup>2</sup>G



で、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。反応に要した時間は190℃に昇温後7時間であつた。反応終了後、反応液を取り出し分析を行つたところ、トリエタノールアミンの転化率は99.8%、ニトリロトリ酢酸ナトリウムの選択率は97.2%であり、副生したイミノジ酢酸ナトリウムの選択率は1.5%であつた。触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後15時間であつた。

反応終了後、反応液を取り出して分析したところ、トリエタノールアミンの転化率は99.5%、ニトリロトリ酢酸ナトリウムの選択率は94.3%であり、副生したイミノジ酢酸ナトリウムの選択率は4.0%であつた。

#### 比較例5

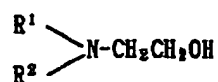
アルミン酸ナトリウムを用いない以外は実施例5と同様に反応を行つた。

トリエタノールアミン58g、水酸化ナトリウム51g、水170g、展開ラネー銅17gを500mlのオートクレーブに仕込み、水素ガスで3回内部置換したのち、反応温度190℃、反応圧力10kg/cm<sup>2</sup>Gで、水素の発生がなくなるまで反応を行つた。触媒の繰り返し性能をみるため、同様の反応条件で、繰り返し実験を行つたところ、10回目の繰り返し実験において要した反応時間は、昇温後15時間であつた。

反応終了後、反応液を取り出して分析したところ、トリエタノールアミン 転化率は98.5%、ニトリロトリ酢酸ナトリウムの選択率は90.5%であり、副生したイミノジ酢酸ナトリウムの選択率は7.5%であつた。

## 請求の範囲

## 1. 一般式



- 5 (式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々独立して水素原子、ヒドロキシエチル基、炭素数1～18のアルキル基、または炭素数2～3のアミノアルキル基を示す)

で表されるアミノアルコールから、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ土類金属の水酸化物、銅含有触媒及び水の共存下での酸化脱水  
10 素反応によつてアミノカルボン酸塩を製造する方法において、アルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物を反応系に添加して反応を遂行することを特徴とする方法。

2. アミノアルコールの重量に基いて、アルミニウム原子として、  
0.001重量%以上のアルミニウム金属及び／又はアルミニウム化合物  
15 物を反応系に添加する、請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 反応に使用した後の銅含有触媒を回収し、次の反応に再使用する  
請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01440

| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <span style="float: right;">Int. Cl5</span><br>C07C229/08, C07C229/12, C07C229/16, C07C227/02, B01J23/72,<br>B01J25/00, B01J27/053, B01J27/122, B01J27/232, B01J27/25, B01J31/04  |   |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
|---|---|--------------------------|--|--|--|--|--|-----|---|---|-----|---|---|-----|---|---|-----|
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b><br><div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ?</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">IPC</td> <td style="padding: 10px;">C07C229/08, C07C229/12, C07C229/16, C07C227/02, B01J23/00-27/32, B01J31/04</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *</div>   |   |                          | Classification System  | Classification Symbols   | IPC  | C07C229/08, C07C229/12, C07C229/16, C07C227/02, B01J23/00-27/32, B01J31/04 |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| Classification System   | Classification Symbols  |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| IPC   | C07C229/08, C07C229/12, C07C229/16, C07C227/02, B01J23/00-27/32, B01J31/04  |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category *</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. **</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-65840 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), April 4, 1986 (04. 04. 86), Claim, &amp; US, A, 4709090 &amp; DE, A, 3505208</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4782183 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), November 1, 1988 (01. 11. 88), Claim, &amp; GB, B, 2148287 &amp; JP, B2, 64-53863 &amp; JP, B2, 64-53864 &amp; JP, B2, 64-53865 &amp; JP, B2, 64-53866</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 60-41644 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 60-41645 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> </table> |   |                          | Category *   | Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **     | Relevant to Claim No. **   | A  | JP, A, 61-65840 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), April 4, 1986 (04. 04. 86), Claim, & US, A, 4709090 & DE, A, 3505208 | 1-3 | A | US, A, 4782183 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), November 1, 1988 (01. 11. 88), Claim, & GB, B, 2148287 & JP, B2, 64-53863 & JP, B2, 64-53864 & JP, B2, 64-53865 & JP, B2, 64-53866 | 1-3 | A | JP, A, 60-41644 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none) | 1-3 | A | JP, A, 60-41645 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none) | 1-3 |
| Category *  | Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **  | Relevant to Claim No. ** |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| A   | JP, A, 61-65840 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), April 4, 1986 (04. 04. 86), Claim, & US, A, 4709090 & DE, A, 3505208  | 1-3                      |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| A   | US, A, 4782183 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), November 1, 1988 (01. 11. 88), Claim, & GB, B, 2148287 & JP, B2, 64-53863 & JP, B2, 64-53864 & JP, B2, 64-53865 & JP, B2, 64-53866 | 1-3                      |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| A   | JP, A, 60-41644 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none)   | 1-3                      |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| A   | JP, A, 60-41645 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), March 5, 1985 (05. 03. 85), Claim, (Family: none)   | 1-3                      |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>  |   |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search<br/> <b>November 13, 1991 (13. 11. 91)</b> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report<br/> <b>November 25, 1991 (25. 11. 91)</b> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">           International Searching Authority<br/> <b>Japanese Patent Office</b> </td> <td style="padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer         </td> </tr> </table>   |   |                          | Date of the Actual Completion of the International Search<br><b>November 13, 1991 (13. 11. 91)</b> | Date of Mailing of this International Search Report<br><b>November 25, 1991 (25. 11. 91)</b> | International Searching Authority<br><b>Japanese Patent Office</b> | Signature of Authorized Officer  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| Date of the Actual Completion of the International Search<br><b>November 13, 1991 (13. 11. 91)</b>  | Date of Mailing of this International Search Report<br><b>November 25, 1991 (25. 11. 91)</b>  |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |
| International Searching Authority<br><b>Japanese Patent Office</b>  | Signature of Authorized Officer   |                          |  |  |  |  |  |     |   |   |     |   |   |     |   |   |     |

# 国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/01440

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類  |  |             |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>8</sup> 0070229/08, 0070229/12,<br>0070229/16, 0070227/02, B01J23/72,<br>B01J25/00, B01J27/053, B01J27/122,<br>B01J27/232, B01J27/25, B01J31/04  |  |             |
| II. 国際調査を行った分野  |  |             |
| 調査を行った最小限資料   |  |             |
| 分類体系  | 分類記号   |             |
| IPO   | 0070229/08, 0070229/12, 0070229/16,<br>0070227/02, B01J23/00-27/32,<br>B01J31/04   |             |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの   |  |             |
| III. 関連する技術に関する文献   |  |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー※   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 請求の範囲の番号    |
| A   | JP, A, 61-65840 (日本触媒化学工業株式会社),<br>4. 4月. 1986 (04. 04. 86), 特許請求の範囲,<br>&US, A, 4709090 & DE, A, 3505208  | 1-3         |
| A   | US, A, 4782183 (日本触媒化学工業株式会社),<br>1. 11月. 1988 (01. 11. 88), 特許請求の範囲,<br>&GB, B, 2148287 & JP, B2, 64-53863<br>& JP, B2, 64-53864 & JP, B2, 64-53865<br>& JP, B2, 64-53866 | 1-3         |
| A   | JP, A, 60-41644 (日本触媒化学工業株式会社),<br>5. 3月. 1985 (05. 03. 85), 特許請求の範囲,<br>(ファミリーなし)   | 1-3         |
| A   | JP, A, 60-41645 (日本触媒化学工業株式会社),<br>5. 3月. 1985 (05. 03. 85), 特許請求の範囲,  | 1-3         |
| ※引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「B」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日<br>若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献<br>(理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となす 既の<br>日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出<br>願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解<br>のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新<br>規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の<br>文献との、当業者にとって自明である組合せによって進<br>歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリーの文献 |  |             |
| IV. 証 証   |  |             |
| 国際調査を完了した日  | 国際調査報告の発送日   |             |
| 13. 11. 91  | 25.11.91   |             |
| 国際調査機関  | 権限のある職員  | 4 5 6 7 4 2 |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)   | 特許庁審査官   | 梅 沢 恵 子     |

第2ページから続く情報

( 展 開 の 続 き )

( ファミリーなし )

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。